

(10)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 158 260
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85103933.9

(51) Int. Cl.⁴: **C 11 D 3/32**
C 11 D 3/37

(22) Anmeldetag: 01.04.85

(30) Priorität: 09.04.84 DE 3413292

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.10.85 Patentblatt 85/42

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

(72) Erfinder: Weber, Rudolf
Am Nettesfeld 51
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

(72) Erfinder: Pochandke, Winfried
Hegelstrasse 19
D-4019 Baumberg(DE)

(72) Erfinder: Andree, Hans, Dr.
Landrat-Trimbornstrasse 25
D-5653 Leichlingen(DE)

(72) Erfinder: Anzinger, Hermann, Dr.
Jakob-Kneipp-Strasse 146
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

(54) Textil-Waschmittel für farbige Textilien.

(57) Das Waschmittel enthält synthetische nichtionische Tenside und bestimmte wasserlösliche organische Polymere in Kombination mit Acylcyanamidsalzen. Die synthetischen organischen Polymere stellen Verbindungen aus Monomeren mit mehr als einer Aminogruppe oder deren Umsetzungsprodukte mit Aldehyden oder Dicarbonsäuren dar. Das Mittel ist weitgehend oder vollständig frei von Elektrolyten. Geeignete wasserlösliche Polymere sind Polyethylenimine oder Polyamine oder Polypropylenimine bzw. deren Umsetzungsprodukte mit Polycarbonsäuren. Andere geeignete wasserlösliche Polymere sind die Umsetzungsprodukte von Melamin und/oder Harnstoff und/oder Dicyandiamid und/oder Guanidin mit Formaldehyd. Die Kombination von Acylcyanamidsalzen, nichtionischen Tensiden und den genannten wasserlöslichen Polymeren verleiht den Waschmitteln neben hoher Reinigungswirkung eine ausgezeichnete verfärbungsinhibierende Wirkung beim gleichzeitigen Waschen von farbigen und weißen Textilien.

EP 0 158 260 A2

4000 Düsseldorf, den 06.04.1984
Henkelstraße 67

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
Dr. Ms/Ne

P a t e n t a n m e l d u n g
D 6679 EP

"Textil-Waschmittel für farbige Textilien"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein zum Waschen von farbigen Textilien geeignetes Waschmittel, dessen Tensid-
5 komponente eine Kombination von nichtionischen Tensiden mit Acylcyanamidsalzen darstellt, und das zur Verhinderung einer Farbstoffübertragung von farbigen Textilien auf weiße oder hellfarbige Textilien während des gemeinsamen Waschens bestimmte wasserlösliche Polymere ent-
10 hält.

Die Farbstoffübertragung bei der gemeinsamen Wäsche von farbigen und weißen bzw. hellfarbigen Textilien ist einseit langem bekanntes Problem, für das es bereits einige
15 Lösungsvorschläge gibt, die aber alle nicht voll befriedigen können, weil sie gegenüber einer Reihe von Ausfärbungen bzw. Textilien nur eine geringe Wirkung aufweisen. So ist z. B. aus der DE-AS 22 32 353 ein Mittel bekannt, dessen verfärbungsinhibierender Zusatz Polyvinylpyrrolidon ist. Die DE-OS 24 20 561 beschreibt ein Waschmittel
20 mit einer Kombination aus Alkalimetall-Percarbonat und Polyethylenglykol eines bestimmten Molekulargewichts und/oder Polyvinylpyrrolidon. Die DE-OS 23 09 099 betrifft ein Mittel mit Anteilen an zwei verschiedenen
25 organischen Verbindungen, die basische Stickstoffatome im Molekül enthalten. In den US-PS 4,005,029 und 4,006,092

...

sind Mittel beschrieben, die verfärbungsinhibierend wirkende Perverbindungen enthalten.

In der DE-OS 30 26 090 wurde vorgeschlagen, zur Verhin-
5 derung der Farbstoffübertragung flüssigen Waschmitteln
auf Basis von bestimmten nichtionischen Tensiden und
textilweichmachenden quartären Ammoniumverbindungen kat-
ionische Stärkeether zuzusetzen. In der DE-OS 28 28 619
ist ein verfärbungsinhibierendes Waschmittel aus drei
10 verschiedenen Tensid-Typen beschrieben, nämlich 1. nicht-
ionischen Tensiden, 2. zwitterionischen oder semipolaren
und 3. kationischen Tensiden, die in bestimmten Mengen-
verhältnissen vorhanden sein müssen. Gegenstand der
DE-OS 31 24 210 ist ein flüssiges Waschmittel auf Basis
15 nichtionischer oder zwitterionischer Tenside; dieses
Waschmittel enthält zur Verhinderung der Farbstoffüber-
tragung bestimmte wasserlösliche Polymere. Ein Textil-
waschmittel mit einem Gehalt an Acylcyanamidsalzen,
nichtionischen Tensiden und gegebenenfalls weiteren übli-
20 chen Waschmittelbestandteilen ist in der deutschen Pa-
tentanmeldung P 33 20 726.7 beschrieben.

Es wurde nun gefunden, daß ein Waschmittel mit einem Ge-
halt an synthetischen nichtionischen Tensiden und an was-
25 serlöslichen organischen Polymeren und weiteren üblichen
Waschmittel-Bestandteilen, das dadurch gekennzeichnet
ist, daß es zusätzlich Acylcyanamidsalze und gegebenen-
falls wasserlösliche synthetische organische Polymere,
die Verbindungen aus Monomeren mit mehr als einer Amino-
30 gruppe oder deren Umsetzungsprodukte mit Aldehyden oder

...

Dicarbonsäuren darstellen, enthält, mit der weiteren Maßgabe, daß das Mittel weitgehend oder vollständig frei von starken Elektrolyten ist, besonders gute verfärbungsinhibierende Wirkung hat.

5

Für das erfindungsgemäße Mittel geeignete wasserlösliche Polymere, die einzeln oder vorzugsweise in Kombination miteinander oder mit dem als Verfärbungsinhibitor bekannten Polyvinylpyrrolidon eingesetzt werden können, sind bekannte, synthetisch hergestellte Verbindungen, die beispielsweise in der Papierindustrie als Retentionsmittel zur besseren Abscheidung der Papierfaser-Rohstoffe und Füllstoffe verwendet werden. Nach ihrem strukturellen Aufbau lassen sich diese Polymere in vier Gruppen einteilen: Polyethylenimine, Polyamine, Polyaminamide und Polyacrylamide.

Geeignete Polyethylenimine werden durch säurekatalysierte Polymerisation von Ethylenimin erhalten und können durch Harnstoff und Epichlorhydrin bzw. Dichlorethan modifiziert werden. Polyethylenimine können primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen sowie quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Wäßrige Lösungen von Polyethylenimininen reagieren basisch. Das Molekulargewicht kann bis zu 100 000 betragen.

Polyamine sind Additions- oder Kondensationsprodukte aus mehrwertigen aliphatischen Aminen und Substanzen mit mehreren reaktionsfähigen Gruppen, z. B. Epichlorhydrin oder Alkyldihalogenen. Sie enthalten daher stets

...

mehrere sekundäre, tertiäre oder auch quartäre Stickstoffatome, sowie eventuell auch Hydroxylgruppen im Molekül. Sie sind dementsprechend hydrophile, polare Verbindungen, die sich wie Polyelektrolyte verhalten und wasserlöslich sind, soweit sie nicht große hydrophobe Gruppen im Molekül enthalten. In wässriger Lösung reagieren die Polyamine basisch. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise in der US-Patentschrift 2,969,302 beschrieben.

10

Polyaminamide enthalten gleichzeitig Amino- und Amidgruppen im Molekül. Sie werden beispielsweise hergestellt durch Kondensation von mehrbasischen Säuren, z. B. zweibasischen, gesättigten, aliphatischen C₃- bis C₈-Säuren, und Polyaminen, sowie mit Substanzen, die mehrere reaktionsfähige Gruppen enthalten, wie beispielsweise Epichlorhydrin. Auch diese Verbindungen reagieren in wässriger Lösung basisch. Geeignete Polyaminamide sind z. B. in der US-Patentschrift 2,926,154 beschrieben.

20

Geeignete Polyacrylamide sind hochmolekulare Polymere mit Molgewichten von mehreren Millionen. Durch Einbau von Carboxylgruppen, die beispielsweise durch partielle Hydrolyse gebildet werden, neben Amidgruppen erhält man anionische Polyacrylamide; Aminogruppen enthaltende Polyacrylamide reagieren in wässriger Lösung basisch. Aminogruppen lassen sich z. B. durch Reaktion mit Alkali und Hypobromit oder Hypochlorit einführen.

30

...

Von den genannten Polymeren sind besonders die im Wasser stark basisch reagierenden Polyethylenimine und Polyamine geeignet. Beispiele für handelsübliche besonders geeignete Polyethylenimine sind "Retaminol E^(R)" und für
5 Polyamine, z. B. "Retaminol K^(R)", der Firma Bayer, Leverkusen, Bundesrepublik Deutschland.

Ebenfalls sehr gut geeignet sind die in der DE-OS 19 22 450 als Vergrauungsinhibitor beschriebenen
10 wasserlöslichen Umsetzungsprodukte von Polyethylen- oder Polypropylenimin (Molgewicht 300 - 6 000) mit bestimmten Polycarbonsäuren mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen.

Andere sehr gut geeignete Produkte sind die wasserlösli-
15 chen Umsetzungsprodukte von Melamin bzw. Harnstoff oder Dicyandiamid oder Guanidin und Formaldehyd, z. B. die Handelsprodukte "Pressal R 50^(R)", "Melan 125^(R)" oder "Stabifix WE^(R)" der Firma Henkel KGaA, Düsseldorf, Bundesrepublik Deutschland.

20 Weitere als Retentionsmittel bei der Papierherstellung einsetzbare und für die erfindungsgemäßen Waschmittel geeignete Polymere sind beispielsweise in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol 9, S. 762 ff, John
25 Wiley & Sons, Inc., New York, 1968, beschrieben. Ein Zusatz dieser Polymeren zu den erfindungsgemäßen Waschmitteln bewirkt ebenfalls einen verfärbungsinhibierenden Effekt.

30

...

Die Konzentration der genannten Polymere in einem erfindungsgemäßen Waschmittel auf Basis von Acylcyanamidsalzen und nichtionischen Tensiden liegt im Bereich von etwa 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-%. Die Anwendungskonzentration des Waschmittels liegt im Bereich von 1 bis 10 g/l Waschlauge, vorzugsweise im Bereich von 3 bis 6 g/l.

Das erfindungsgemäße Waschmittel enthält nur eine geringe Menge oder gar keine starken Elektrolyte. Unter "starken Elektrolyten" werden im Rahmen dieser Erfindung die Salze starker Basen mit starken Säuren verstanden. Hierunter sollen vor allem lösliche Buildersalze, also z. B. Alkali-Phosphate, -Sulfate, -Sulfonate, nicht dagegen Silikate oder -Carbonate oder die als wasserunlösliche Waschmittel-BUILDER bekannten Alkalialumosilikate vom Typ Zeolith A, X, Y oder P verstanden werden.

Schwermetallkomplexbildner vom Typ der Polycarboxylate, zu denen auch Aminopolycarboxylate, z. B. Nitrilotriessigsäure oder Ethylendiaminotetraessigsäure oder deren Salze mit starken Basen zählen, sind keine starken Elektrolyte. Hingegen sind die bekannten anionischen Sulfat- oder Sulfonat-Tenside starke Elektrolyte, d. h. das erfindungsgemäße Waschmittel ist weitgehend oder vollständig frei von synthetischen Tensiden vom Sulfat- oder Sulfonat-Typ sowie von löslichen Buildersalzen vom Sulfat-, Sulfonat-, Phosphat-Typ. Die weitgehende oder vollständige Abwesenheit von starken Elektrolyten trägt wesentlich zu der guten verfärbungsinhibierenden Wirkung

...

des erfindungsgemäßen Waschmittels bei. Starke Elektrolyte im Sinne der vorliegenden Erfindung sind in dem erfindungsgemäßen Waschmittel höchstens zu 5 Gew.-%, vorzugsweise zu nicht mehr als 3,5 Gew.-% enthalten.

5

Das erfindungsgemäße Waschmittel enthält als Tensidkomponente eine Kombination von synthetischen nichtionischen Tensiden und Acylcyanamidsalzen.

- 10 Als nichtionische Tenside sind Anlagerungsprodukte von 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol oder Oxoalkohol, Alkylphenol, Fettsäure, Fettamin, Fettsäureamid oder Alkansulfonamid verwendbar. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 5 bis
- 15 16 Mol Ethylenoxid an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol oder an sekundäre Alkohole mit 8 bis 18, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, sowie an Mono- oder Di-alkylphenole mit 6 bis 14 C-Atomen in den Alkylresten. Neben diesen wasserlöslichen Nonionics sind aber auch
- 20 nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglykolyther mit 1 bis 4 Ethylenglykolytherresten im Molekül von Interesse, insbesondere wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder geringen Mengen an anionischen Tensiden eingesetzt werden.
- 25 Weiterhin sind als nichtionische Tenside die wasserlöslichen, 20 bis 250 Ethylenglykolythergruppen und 10 bis 100 Propylenglykolythergruppen enthaltenden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Polypropylenglykol
- 30 (= Pluronic^(R)), Alkylendiamin-polypropylenglykol (= Tetronics^(R)) und Alkylpolypropylenglykole mit 1 bis 10

...

C-Atomen in der Alkylkette brauchbar, in denen die Polypropylenglykolkette als hydrophober Rest fungiert.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide oder
5 Sulfoxide sind verwendbar.

Acylcyanamidsalze, die in den erfindungsgemäßen Waschmit-
teln in Kombination mit nichtionischen Tensiden einge-
setzt werden, sind Verbindungen der Formel I
10



15 in der Me Natrium oder Kalium bedeutet und R einen Alkyl-
oder Alkenylrest mit 9 bis 23 C-Atomen darstellt, der
durch Hydroxyl- oder Alkoxygruppen substituiert sein
kann.

20 Die erfindungsgemäß verwendeten Acylcyanamidsalze können
aus Carbonsäurederivaten und Cyanamid mit nachfolgender
Neutralisation durch geeignete Basen (siehe deutsche Pa-
tentschrift 708 428 oder A. E. Kretov und A. P. Momsenko,
Journal of Organic Chemistry of the USSR (1965), Seiten
25 1765 ff) gewonnen werden.

Einfacher ist die Herstellung durch Umsetzung von Salzen
des Cyanamids mit Carbonsäureestern, wie sie in der
DE-OS 32 02 213 beschrieben wird. Dieses Verfahren kann
30 auch für die Weiterverwendung der Acylcyanamidsalze bei
der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln von
Vorteil sein, da es die Salze in wasserfreier Form lie-
fert.

...

Neben der leichten Herstellbarkeit besitzen die Acylcyanamidsalze den Vorzug, daß ihre Herstellung aus nachwachsenden Rohstoffen, hier Fettsäurederivaten, und dem aus Kalkstickstoff leicht zugänglichen Cyanamid möglich ist. Damit verringert sich beim Einsatz dieser Tenside die Abhängigkeit der Waschmittelhersteller von Rohstoffen auf Erdölbasis, die z. B. bei dem heute noch wichtigsten Aniontensid Alkylbenzolsulfonat spürbar ist. Darüber hinaus sind Acylcyanamidsalze gut biologisch abbaubar und toxikologisch unbedenklich.

Besonders günstige Eigenschaften im Hinblick auf die Ziele dieser Erfindung besitzen die Natriumsalze der Acylcyanamide, insbesondere diejenigen, bei denen der Rest R in Formel I einen im wesentlichen unsubstituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 11 bis 17 C-Atomen darstellt. Solche Salze können technisch leicht aus Mononatriumcyanamid und den Methylestern von natürlichen Fettsäuregemischen, wie Talgfettsäuremethylester und Palmkernfettsäuremethylester hergestellt werden.

Beim Einsatz von Acylcyanamidsalzen im Zusammenspiel mit nichtionischen Tensiden wird eine gute Reinigungswirkung mit solchen Mitteln erreicht, die 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, Acylcyanamidsalze mit 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-%, nichtionisches Tensid aus der Gruppe Alkoholethoxylate und Alkylphenolethoxylate neben anderen üblichen Bestandteilen von Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten.

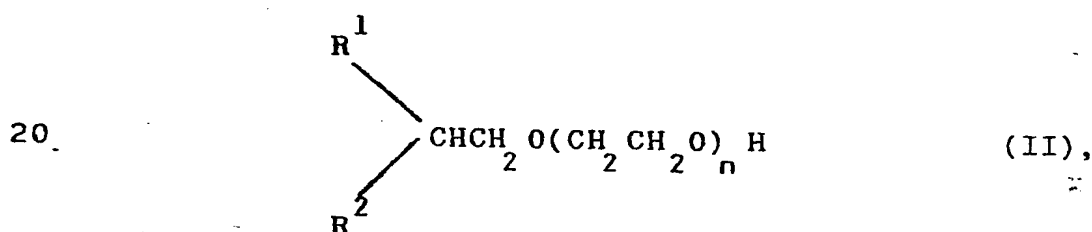
30

...

Ein ganz besonders hohes Reinigungsvermögen gegenüber Fett- und Pigmentansammlungen in Verbindung mit einer ausgeprägten verfärbungsinhibierenden Wirkung weisen solche Mittel auf, in denen die Acylcyanamidsalze in Kombination mit nichtionischen Tensiden vom Typ der Alkoholethoxylate vorliegen.

In einer flüssigen, gegenüber pulverförmigen Mitteln bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Waschmittels besteht die Tensidkomponente aus einer Kombination aus zwei verschiedenen nichtionischen Tensiden, wie sie in der DE-PS 28 17 834 beschrieben ist und aus Acylcyanamidsalzen der Formel I. Dieses besonders bevorzugte erfindungsgemäße Waschmittel enthält als nichtionisches Tensid ein Gemisch aus:

a) 5 bis 18 Gew.-% eines Alkylpolyglykoethers der Formel



in der R^1 eine geradkettige Alkylgruppe und R^2 zu 20 bis 75 Gew.-% - bezogen auf den dem Alkylpolyglykoether zugrunde liegenden Alkohol - eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe und im übrigen Wasserstoff bedeuten, wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in R^1 und R^2 11 bis 15 beträgt, und n einen Wert von 5 bis 9 bedeutet, und wobei n so ausgewählt ist, daß der Ethylenoxidanteil des Alkylpolyglykoethers etwa 50 bis 65 Gew.-% beträgt.

...

b) 5 bis 18 Gew.-% eines Alkylpolyglykoethers der Formel II, in der R^1 eine geradkettige Alkylgruppe und R^2 entweder Wasserstoff, oder zu 20 bis 75 Gew.-% - bezogen auf den dem Alkylpolyglykoether zugrunde liegenden Alkohol - eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe und im übrigen Wasserstoff bedeuten, wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in R^1 und R^2 6 bis 10 beträgt und n einen Wert von 3 bis 8 bedeutet, und wobei n so ausgewählt ist, daß der Ethylenoxidanteil des Alkylpolyglykoethers etwa 55 bis 70 Gew.-% beträgt.

Das Mengenverhältnis von a) : b) beträgt vorzugsweise 2 : 1 bis 1 : 2.

Dieses Gemisch aus nichtionischen Tensiden wird in Kombination mit c) 2,0 bis 7,0 Gew.-% Acylcyanamidsalzen der Formel I, in der R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 9 bis 23, vorzugsweise mit 11 bis 17, Kohlenstoffatomen und Me Natrium oder Kalium, vorzugsweise Natrium bedeuten, eingesetzt.

Die als Bestandteil a) geeigneten Alkylpolyglykoether der Formel II leiten sich von Alkoholen ab, die durch Umsetzung linearer Olefine mit Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff nach dem bekannten Oxo-Verfahren durch Hydroformylierung und anschließende Hydrierung hergestellt werden. Handelsübliche Oxo-Alkohol-Gemische, die sich für die Herstellung der Tensidkomponente a) eignen, sind

...

b ispielsweise die unter der Handelsbezeichnung "Dobanol" erhältlichen Oxo-Alkohole der Deutsche Shell Chemie Gesellschaft, die ca. 25 Gew.-% an 2 Alkylverzweigungen aufweisen. Andere geeignete Oxo-Alkohole sind unter der Bezeichnung "Synprol" der Imperial Chemical Industries Ltd. erhältlich. Alkoholgemische mit ca. 50 bis 70 Gew.-% 2-Alkylverzweigungen. Weitere geeignete Produkte auf Basis von Oxo-Alkoholen sind z. B. verschiedene "Lutensol"-Typen der BASF mit ca. 30 bis 35 Gew.-% verzweigten Alkoholen und einige "Lial"-Typen der Liquichimica S.p.A. mit ca. 60 Gew.-% verzweigten Alkoholen.

Als Bestandteil a) werden besonders Alkylpolyglykoether bevorzugt, die Ethylenoxid-Kondensate der erwähnten Oxo-Alkohole mit 13 bis 15 Kohlenstoffatomen bei einem durchschnittlichen Ethylenoxidgehalt von ca. 55 bis 65 Gew.-% darstellen. Typische bevorzugte Produkte sind beispielsweise "Dobanol 45-7", das zu mindestens 95 Gew.-% aus C_{14}/C_{15} -Oxo-Alkohol mit durchschnittlich 7 Mol Ethylenoxid besteht, und "Lutensol A0-8", das ein C_{13}/C_{15} -Oxo-Alkohol-Ethoxylat mit durchschnittlich 8 Mol Ethylenoxid darstellt.

Als Bestandteil b) werden Alkylpolyglykoether bevorzugt, deren Alkoholbasis natürliche oder synthetische primäre Fettalkohole oder Oxo-Alkohole darstellen, die 9 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten und einen Ethylenoxidgehalt von ca. 60 bis 70 Gew.-% aufweisen. Typische bevorzugte Produkte sind z. B. das Handelsprodukt "Marlipal KP" (Chemische Werk Hüls), das ein C_{10}/C_{12} -Fettalkohol-Ethoxylat mit durchschnittlich 6 Mol Ethylenoxid dar-

...

stellt, sowie das "Lutensol ON-70", das ein C_9/C_{11} -Oxo-Alkohol-Ethoxylat mit durchschnittlich 7 Mol Ethylenoxid darstellt. Geeignete Fettalkohole als Basis für bevorzugte Alkylpolyglykolether sind auch die Handelsprodukte

5 "Lorol C - 8 bis Lorol C - 12" (Henkel).

Das Verhältnis der eingesetzten Menge des Bestandteils a) zur eingesetzten Menge des Bestandteils b) bestimmt wesentlich die Parameter Waschkraft und Schäumverhalten.

10 Optimale Ergebnisse werden erhalten, wenn das Verhältnis von a) : b) zwischen etwa 2 : 1 und 1 : 2 liegt.

Im allgemeinen werden von Bestandteil a) und Bestandteil b) Mengen von zusammen 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das

15 Gesamtgewicht des Waschmittels, eingesetzt, wobei eine Menge von 15 bis 30 Gew.-% bevorzugt wird.

Als Lösungsmittel für die bevorzugten flüssigen Waschmittel wird vorzugsweise Wasser verwendet. Es können aber

20 auch organische Lösungsmittel in Mengen bis zu 20, vorzugsweise bis zu 16 Gew.-% des gesamten Flüssigwaschmittels mit verwendet werden. Derartige zusätzliche Lösungsmittel sind entweder niedere Alkanole oder niedere Diole oder Polyole wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalko-

25 hol, Ethylenglykol, Propylenglykol oder Glycerin. Gegebenenfalls können auch Polyole mit Etherbindungen wie Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Diethylenglykol beziehungsweise deren Acetate (beispielsweise Produkte vom Typ der "Cellosolve" der Union Carbide Corp.) eingesetzt werden.

30

...

Zur Verbesserung der Löslichkeit der Tenside ist es häufig zweckmäßig, zusätzlich oder anstelle der zuvor genannten organischen Lösungsmittel Lösungsvermittler, sogenannte Hydrotrope zu verwenden. Als Hydrotrop ist z. B.
5 Harnstoff geeignet. Hydrotrope werden in Mengen von 2 bis 12, vorzugsweise 3 bis 9 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Flüssigwaschmittel, zugesetzt.

Zur Verbesserung bestimmter Eigenschaften können den erfindungsgemäßen Waschmitteln weitere, ebenfalls meist in
10 geringen Mengen wirksame Hilfsstoffe zugesetzt werden; dies sind beispielsweise Trübungs- und Viskositätsstellmittel, die meist zu etwa 0,05 bis 2 Gew.-% in dem Waschmittel enthalten sind. Hierbei handelt es sich zum Bei-
15 spiel um Ester von Alkanolen oder Partialester von Polyolen mit längerkettigen Fettsäuren, wie zum Beispiel Palmitin- oder Stearinsäure. Ein typisches Produkt ist Ethylenglykolstearat.

20 Als Konservierungsmittel wird meist Formalin in einer Menge von 0,05 bis 1 Gew.-% verwendet.

Zur Vermeidung von Verfärbungen der Waschmittel bei längerer Lagerung, die durch Verunreinigungen zum Beispiel
25 mit Schwermetallionen bei der Herstellung hervorgerufen werden können, setzt man Komplexierungsmittel für Schwermetallionen zu. Gebräuchliche Komplexierungsmittel sind die Natrium-, Kalium- oder Triethanolaminsalze von Amino-
polycarbonsäuren, wie beispielsweise Ethylendiamintetra-
30 essigsäure oder Nitrilotriessigsäure. Sie werden in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-% eingesetzt.

...

Als Duftstoffe kommen beispielsweise Stoffe mit blumig/frischer oder fruchtiger oder als kosmetisch oder cremig bezeichneter Duftnote in Frage.

- 5 Gleichzeitig reinigende und weichmachende Waschmittel erhalten zusätzlich 1 bis 10 Gew.-% textilweichmachende Verbindungen, beispielsweise nichtionische Textilweichmacher oder vorzugsweise von Ammoniak oder Imidazolin sich ableitende quartäre Ammoniumverbindungen mit 2 Al-
- 10 kenyl- oder Alkylresten mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei die Reste auch substituiert oder durch Heteroatome unterbrochen sein können.

Ein hinsichtlich ausgewogener Produkteigenschaften besonders bevorzugtes Mittel hat die folgende Zusammensetzung:

- a) 7,5 bis 12,5 Gew.-% eines Alkylpolyglykolethers der Formel II, in der R^1 und R^2 zusammen 11 bis 13 Kohlenstoffatome aufweisen und wobei der durchschnittliche Ethylenoxid-
- 20 gehalt des Alkylpolyglykolethers 55 bis 65 Gew.-% beträgt,
- b) 7,5 bis 12,5 Gew.-% eines Alkylpolyglykolethers der Formel II, in der R^1 7 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, $R^2 = H$ ist und wobei
- 25 der durchschnittliche Ethylenoxidgehalt des Alkylpolyglykolethers 60 bis 70 Gew.-% beträgt,

30

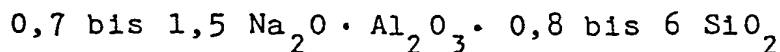
...

- c) 3,0 bis 5,0 Gew.-% Acylcyanamidsalz der Formel I, in der R einen substituierten Alkyl- bzw. Alkenylrest mit 11 bis 17 Kohlenstoffatomen und Me Natrium bedeuten,
- 5 d) 1,0 bis 6,0 Gew.-% wasserlösliche synthetische, in Wasser stark basisch reagierende Polyethylenimine und/oder Polyamine,
- 10 e) 1,0 bis 6,0 Gew.-% wasserlösliche polymere Umsetzungsprodukte von Melamin und/oder Harnstoff und/oder Dicyandiamid und/oder Guanidin mit Formaldehyd,
- Rest Wasser und organische Lösungsmittel sowie gegebenenfalls weitere übliche, in geringen Mengen anwesende Zusätze, wie zum Beispiel Farb- und Duftstoffe, hydrotrope Mittel, Komplexmierungsmittel für Schwermetallspuren sowie Konservierungsmittel, Trübungs- und Viskositätsstellmittel.
- 15
- 20 Pulverförmige oder körnige erfindungsgemäße Waschmittel enthalten neben den Tensiden in der Regel sogenannte Gerüstsubstanzen, auch als Builder bezeichnet, deren Aufgabe es ist, die Reinigungswirkung der Tenside zu
- 25 verstärken und die negativen Einflüsse der Wasserhärte auszuschalten. Geeignete Gerüstsubstanzen können

...

wasserlöslich oder wasserunlöslich sein. Wasserlösliche Verbindungen sind vor allem Alkalicarbonat und Alkalisilikat sowie organische Verbindungen aus den Verbindungsklassen der Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren, Polycarbonsäuren, Carboxyalkylether, der polymeren Polycarbonsäuren sowie der substituierten und unsubstituierten Alkandi- und -polyphosphonsäuren. Typische Beispiele dieser Verbindungsklassen sind Citronensäure, Nitrilotriessigsäure, Mellithsäure, Carboxymethyloxybernsteinsäure, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Poly- α -hydroxyacrylsäure, Polymaleinsäure und die entsprechenden Copolymerisate und Hydroxyethandiphosphonsäure. Diese Verbindungen werden meist in Form ihrer wasserlöslichen Salze eingesetzt.

Besondere praktische Bedeutung erlangten in den letzten Jahren die in der deutschen Offenlegungsschrift 24 12 837 zum ersten Mal als Phosphatsubstitute für Wasch- und Reinigungsmittel beschriebenen feinteiligen, kationenaustauschenden, kristallinen, wasserhaltigen Natriumalumosilikate, die der Zusammensetzung



entsprechen und die ein Calciumbindevermögen von 100 bis 200 mg CaO/g (bezogen auf die wasserfreie Substanz) aufweisen. Zu diesen feinteiligen, hydratisierten Natriumalumosilikaten gehören insbesondere die Zeolithe NaA und NaX. In großem Maßstab wird vor allem der Zeolith NaA eingesetzt.

...

In dem erfindungsgemäßen Waschmittel ist die Builder-Komponente im allgemeinen in einer Menge von 3 bis 70 Gew.-% enthalten; einzelne Builder-Substanzen, beispielsweise organische Builder-Substanzen wie z. B. Alkanpolyphosphonate oder Aminocarbonsäuren können auch in wesentlich geringeren Mengen, d. h. in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-% vorliegen.

Das erfindungsgemäße Waschmittel kann zusätzlich Vergrauungsinhibitoren enthalten. Als Vergrauungsinhibitoren sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, wie beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Etherscarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Bevorzugt sind carboxymethylierte Cellulose oder Stärke in Form ihrer Natriumsalze, Methylcellulosen sowie Polymere und Copolymere aus (Meth)acrylsäure und Maleinsäure. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, wie z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Verfärbungsinhibitoren vom Typ des Polyvinylpyrrolidons können in dem erfindungsgemäßen Mittel enthalten sein. In Kombination mit den wasserlöslichen Polymeren erfindungsgemäß zusammengesetzter Waschmittel kann Polyvinylpyrrolidon die verfärbungsinhibierende Wirkung sogar noch verstärken; Mittel mit einem zusätzlichen Gehalt von Polyvinylpyrrolidon sind daher bevorzugt.

Zur Entfernung gewisser pflanzlicher Anschmutzungen können Bleichmittel in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten sein. Besonders geeignet sind bekannte Bleichmittel vom Peroxidtyp, wie Natriumperborat, Natriumcarbonat-Perhydrat, Kaliumperoxomonosulfat

...

und organische Percarbonsäuren. Diese Bleichmittel können allein vorliegen oder auch in Verbindung mit bekannten Stabilisatoren, wie Magnesiumsilikat, Natriummethylen-diamintetraacetat oder Natriumsalzen von Polyphosphonsäuren
5 verwendet werden, die die Aufgabe haben, den vorzeitigen Zerfall der Perverbindungen durch Schwermetallsalze und die Schädigung der Gewebe zu verhindern.

Zusätzlich können Bleichaktivatoren zusammen mit den
10 Bleichmitteln eingesetzt werden. Von den zahlreichen Vorschlägen in der Literatur kommen als Aktivatoren insbesondere Anhydride, Carbonsäureamide und Carbonsäureester in Betracht, die gegenüber H_2O_2 in der Waschflotte acylierend wirken und auf diese Weise die Bleichkraft der
15 Flotte verstärken. Beispiele für geeignete Aktivatoren sind Phthalsäureanhydrid, Tetraacetylethyldiamin, Tetraacetylglykoluril und Pentaacetylglucose.

Die Menge an Aktivatoren beträgt in den Mitteln nicht
20 mehr als 1, insbesondere 0,1 bis 1 Äquivalent, bezogen auf die anwesende Menge an Perverbindung. Die Perverbindungen selbst sind vorzugsweise zu 1 bis 30 Gew.-%, die Stabilisatoren zu 0,01 bis 5 Gew.-% enthalten.

25 Neben den bereits erwähnten Bestandteilen können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel noch weitere, übliche Hilfsmittel enthalten, insbesondere schaumregulierende Mittel, Enzyme, Parfümöle, mikrobizide Mittel und optische Aufheller.

30

...

Als schauminhibierende Zusätze kommen beispielsweise folgende Stoffe in Betracht: Seifen mit 20 bis 24 C-Atomen, langkettige Alkylmelamine, schaumarme nichtionische Tenside, Paraffin-Kohlenwasserstoffe, mikrokristalline

5 Wachse und Silikonentschäumer. Besondere Bedeutung besitzen schaumdämpfende Seifen und Silikonverbindungen, hier wiederum die durch feinverteiltes SiO_2 aktivierten Polysiloxane.

10 Für eine wirksame Schaumregulierung reichen 20 Gew.-% Zusatz stets aus, vorzugsweise werden 0,05 bis 10 Gew.-% verwendet.

Als Enzyme können alle zur Verstärkung der Reinigungswirkung brauchbaren Enzyme in den Mitteln der Erfindung enthalten sein, wie Proteasen, Lipasen und Amylasen. Bevorzugt sind Enzyme mit Wirkungsoptimum in einem pH-Bereich, wie er bei Anwendung der Mittel erreicht wird und solche Enzyme, die ihre Wirkung auch bei erhöhten Temperaturen
15
20 beibehalten.

Mikrobizide können Bestandteile solcher Mittel sein, die bei ihrer Anwendung zusätzlich eine desinfizierende Wirkung entfalten sollen. Als Mikrobizide kommen übliche
25 Bakterizide und Fungizide in Betracht, sofern sie mit den sonstigen Bestandteilen der Mittel verträglich sind.

Optische Aufheller werden in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt, wenn es darum geht, mit diesen Mitteln
30 den Weißgrad der behandelten Gegenstände auch auf

...

optischem Wege zu erhöhen. Zahlreiche Verbindungen sind in der Literatur als zu diesem Zweck brauchbar beschrieben worden. Für Textilwaschmittel eignen sich insbesondere die Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw.

- 5 ihrer Salze, beispielsweise 4,4'-Bis-(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure und Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyrylbiphenyls, beispielsweise 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sulfostyryl)-biphenyl.

10

- Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel kann mit den bei herkömmlichen Wasch- und Reinigungsmitteln üblichen Verfahren erfolgen. Feste Mittel lassen sich im einfachsten Falle allein durch Mischen der pulvrigen oder
- 15 körnigen Einzelbestandteile konfektionieren. Produkte mit besserem Rieserverhalten, die zudem weniger Staubanteile aufweisen, erhält man durch Granulation oder durch Sprühtrocknung. In allen Fällen wird die Konfektionierung der Mittel durch den Einsatz der Acylcyanamidsalze in wasser-
- 20 freier Form, in der diese technisch leicht hergestellt werden können, sehr vereinfacht. Beim Sprühtrockenverfahren wirkt sich außerdem die gute Temperaturstabilität der Acylcyanamidsalze positiv aus. Auch die Herstellung pastöser flüssiger Mittel ist mit üblichen Verfahren möglich.
- 25 Im allgemeinen geht man sowohl von vorgelösten als auch von festen Bestandteilen aus, die gegebenenfalls mit weiterem Lösungsmittel, in der Regel Wasser, vermischt und homogenisiert werden. Durch Anwendung von Wärme und mechanischer Energie läßt sich der Homogenisierungsvor-

...

gang beschleunigen, der durch die gute Löslichkeit der Acylcyanamidsalze bereits sehr erleichtert wird. Für die Auflösung anderer organischer Bestandteile kann der Zusatz wassermischbarer organischer Lösungsmittel, wie

5 Ethanol oder Isopropanol und für die Einstellung bestimmter Viskositäten der Zusatz von Hydrotropen zweckmäßig sein.

10

15

20

25

30

...

B E I S P I E L E

- Die folgenden Beispiele beschreiben Zusammensetzungen einiger erfindungsgemäßer und nichterfindungsgemäßer
- 5 Waschmittel, wobei aus Platzgründen auf die Auflistung einiger nichterfindungswesentlicher Bestandteile, wie Parfüm, Wasser, Enzyme, Stabilisatoren, Builder, Konservierungs- und Farbstoffe verzichtet wurde. Die in den Tabellen verwendeten Bezeichnungen und Abkürzungen haben
- 10 folgende Bedeutung:
- AO-EO: C_{14}/C_{15} -Oxoalkohol-Ethoxylat mit durchschnittlich 58 Gew.-% Ethylenoxid ("Dobanol 45-7^(R)", Shell),
- FA-EO: C_{10}/C_{12} -Fettalkohol-Ethoxylat mit durchschnittlich 60 Gew.-% Ethylenoxid ("Marlipal KF^(R)", Chem.
- 15 Werke, Hüls),
- TA 5 : Talgalkohol-Ethoxylat mit 5 Mol Ethylenoxid,
- TA 14: Talgalkohol-Ethoxylat mit 14 Mol Ethylenoxid,
- AMS-T:)Acylcyanamid-Natriumsalze nach Formel I auf Basis AMS-HT:)von Talgfettsäure (T), hydrierter Talgfettsäure
- 20 AMS-ST:)(HT), Stearinsäure (ST),
- CMC: Vergrauungsinhibitor auf Basis Carboxymethylcellulose und Methylcellulose,
- SASIL: Natriumalumosilikat vom Typ Zeolith NaA, Ethylendiamintetraessigsäure-Natriumsalz,
- 25 HEDP: Dinatriumsalz der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure,
- Seife: Gemisch von Salzen langkettiger Fettsäure mit 16 bis 22 C-Atomen,
- PB: Technisches Natriumperborat-Tetrahydrat,
- 30 DMDSTAC: Dimethyldistearylammoniumchlorid,
- LM: Lösungsmittelgemisch aus Ethanol/1,2-Propylenglykol,
- MGS: Magnesiumsilikat,
- WG: Natriumsilikat der Zusammensetzung $Na_2O \cdot 3,35 SiO_2$,

...

- RK: 25%ige wäßrige Lösung eines stark basisch reagierenden Polyamins ("Retaminol K^(R)", Bayer),
- MEL: Melamin/Formaldehyd-Kondensationsprodukt, Molverhältnis 1 : 5, ("Melan 125^(R)", Henkel),
- 5 PR: Melamin/Harnstoff/Formaldehyd-Kondensationsprodukt ("Pressal 50^(R)", Henkel).
- STA: Dicyandiamid/Formaldehyd-Kondensationsprodukt ("Stabifix WE^(R)", Henkel),
- ANZ: Kondensationsprodukte von Adipinsäure und Polyethylenimin, Molgewicht 900 (=ANZ 145) bzw. Molgewicht 10 600 (=ANZ 148), Molverhältnis 1 : 1.

Beispiele 1 bis 5

15

- In diesen Beispielen wird gezeigt, wie die verfärbungsinhibierende Wirkung eines Flüssigwaschmittels auf Basis von nichtionischen Tensiden durch die erfindungsgemäße Kombination von nichtionischen Tensiden, Acylcyanamidsal-
- 20 zen und bestimmten wasserlöslichen Polymeren zunimmt. Beispiel 1 betrifft ein bekanntes Flüssigwaschmittel ohne Acylcyanamidsalze und ohne wasserlösliche Polymere. Mit diesem Waschmittel wurden weiße Prüftextilien aus Baumwoll-Prot tier-Gewebe (B) und Baumwolle, veredelt (Bv), in
- 25 einer automatischen Trommelwaschmaschine (Typ Miele W 433) bei 60 °C in Wasser von 16 °d gewaschen. Die Prüftextilien wurden in 20 Liter Wasser im Eingangverfahren zusammen mit 3,5 kg sauberer Wäsche und mit einem Lappen, der mit Siriuslichtrot F 4 BL (intensiver Farbstoff, der
- 30 stark zur Farbstoffübertragung neigt) gefärbt war, gewaschen. Anschließend wurde die Remission in % als Maß für die Verfärbung der gewaschenen und getrockneten Prüftextilien mit einem Photometer, Typ RFC 3/18 mit Filter 46 (460 nm) gemessen. Das Ergebnis ist das Maß für die
- 35 Farbstoffübertragung eines Waschmittels des Standes

...

der Technik. Die Beispiele 2 und 3 betreffen Waschmittel mit einem Gehalt an Acylcyanamidsalzen. Die Beispiele 4 und 5 betreffen erfindungsgemäße Waschmittel mit einer Kombination von nichtionischen Tensiden, Acylcyanamidsalzen und wasserlöslichen Salzen. Die Waschmittel hatten die folgende Zusammensetzung (wesentliche Bestandteile):

10

Tabelle I

	1	2	3	4	5
15 OA-EO	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
FA-EO	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
AMS-ST	-	3,4	-	3,4	-
20 AMS-HT	-	-	3,4	-	3,4
RK	-	-	-	3,5	3,5
25 MEL	-	-	-	1,8	1,8
PR	-	-	-	1,8	1,8

30

Die Remission der gewaschenen Prüftextilien B und Bv ist in Tabelle II aufgeführt.

5

Tabelle II

10

	1	2	3	4	5
B	74,9	74,6	75,1	79,7	79,2
Bv	82,8	83,1	82,8	85,0	86,5

15

Die erfindungsgemäßen Waschmittel der Beispiele 4 und 5 weisen deutlich bessere verfärbungsinhibierende Wirkung auf als die Waschmittel ohne wasserlösliche Polymere (Beispiele 1 bis 3). Fügt man den Waschmitteln mehr als 5 Gew.-% starke Elektrolyte zu, wurde die Verfärbung deutlich verstärkt.

Beispiele 6 bis 10

25

Das Flüssigwaschmittel des Beispiels 6 stellt ein Waschmittel des Standes der Technik dar, das in einer weiteren Versuchsreihe mit den Prüftextilien Baumwolle (B), Polyamid (PA) und Polyurethan/Polyamid (PUA) im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Waschmitteln der Beispiele 7 bis 10 wie in den Beispielen 1 bis 5 verwendet wurde. Die Wasch-

...

mittel hatten die folgende Zusammensetzung (wesentliche Bestandteile).

Tabelle III

5

10

	6	7	8	9	10
AO-EO	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
FA-EO	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
AMS-HT	-	3,4	3,4	-	-
AMS-ST	-	-	-	3,4	3,4
RK	-	1,8	-	1,8	-
ANZ- 148	-	-	1,8	-	1,8
STA	-	1,8	1,8	1,8	1,8

15

Die Remission der Prüftextilien B, PA und PUA ist in Tabelle IV aufgeführt.

20

Tabelle IV

25

	6	7	8	9	10
B	61,7	86,1	84,0	86,0	84,4
PA	77,7	83,6	84,3	84,4	82,8
PUA	50,1	77,4	78,6	79,2	80,4

Die erfindungsgemäßen Waschmittel 7 bis 10 führen zu deutlich weniger verfärbten Prüftextilien als das Waschmittel des Standes der Technik. Ein Zusatz von Aniontensid bewirkte eine deutliche Zunahme der Verfärbung.

...

Beispiele 11 bis 17

Beispiel 11 betrifft ein flüssiges weichmachendes Fein-
waschmittel des Standes der Technik mit Dimethyldiste-
arylammoniumchlorid als textilweichmachenden Wirkstoff.
Mit diesem Waschmittel werden wie in den vorangegangenen
Beispielen Baumwoll- und Polyurethan/Polyamid-Prüftexti-
lien im Vergleich zu erfindungsgemäß zusammengesetzten
Waschmitteln gewaschen. Wesentliche Zusammensetzung der
Waschmittel und die Remissionswerte für die Verfärbung
sind in den Tabellen V und VI aufgeführt.

Tabelle V

15

20

25

	11	12	13	14	15	16	17
AO-EO	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
PA-EO	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
DMDSTAC	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
AMS-ST	-	3,4	3,4	-	-	-	-
AMS-HT	-	-	-	3,4	3,4	-	-
AMS-T	-	-	-	-	-	3,4	3,4
RK	-	1,8	-	1,8	-	1,8	-
STA	-	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
ANT 148	-	-	1,8	-	1,8	-	1,8

Tabelle VI

30

	11	12	13	14	15	16	17
B	79,4	86,2	86,2	86,3	86,4	82,4	83,4
PUA	73,5	77,0	78,7	79,4	79,6	78,8	78,1

...

Auch bei dem weichmachenden Feinwaschmittel der Versuche 11 bis 17 ist die markante Verfärbungsinhibierung der erfindungsgemäß zusammengesetzten Waschmittel erkennbar.

5

Beispiele 18 bis 22

Die pulverförmigen Waschmittel der Beispiele 18 bis 20 stellen Waschmittel ohne wasserlösliche Polymere dar, wovon die Waschmittel der Beispiele 19 und 20 nichtionische Tenside und Acylcyanamidsalze als Tensid enthalten, während das Waschmittel von Beispiel 18 lediglich nichtionische Tenside enthält (vergleiche Tabelle VII). Die pulverförmigen Waschmittel der Beispiele 21 und 22 sind erfindungsgemäße Waschmittel.

15

Tabelle VII

20		18	19	20	21	22
	TA 14	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
	TA 5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5
	Seife	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
25	CMC	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	EDTA	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	WG	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	MGS	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	PB	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
30	HEDP	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35
	SASIL	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
	AMS-ST	-	3,5	-	3,5	-
	AMS-HT	-	-	3,5	-	3,5
	RK	-	-	-	3,5	3,5
35	MEL	-	-	-	1,8	1,8
	PR	-	-	-	1,8	1,8

...

Mit den genannten Waschmitteln wurden, wie zuvor beschrieben, Waschversuche mit den Prüftextilien Baumwoll-Frottier-Gewebe (B) und Polyamid-Gewebe (PA) durchgeführt. Die Remissionsergebnisse sind in Tabelle VIII
5 enthalten.

Tabelle VIII

10

	18	19	20	21	22
B	63,0	61,8	56,0	67,7	67,5
15 PA	69,9	67,2	70,2	75,5	75,9

Ein Zusatz von Acylcanamidsalzen (Beispiele 19 und 20) zu
20 der Grundrezeptur (Beispiel 18) führt teilweise zu einer
Verstärkung der Farbstoffübertragung. Die Verstärkung
wird durch die erfindungsgemäß zusammengesetzten Wasch-
mittel nicht nur ausgeglichen, sondern vielmehr überkom-
pensiert, was sich in deutlich höheren Remissionswerten
25 (Beispiele 21 und 22) zeigt.

Beispiele 23 bis 25

30 Die folgenden Beispiele 23 bis 25 beschreiben wie die
Beispiele 18 bis 22 die verfärbungsinhibierende Wirkung
von erfindungsgemäß zusammengesetzten pulverförmigen

...

Waschmitteln (24 und 25) im Vergleich zu einem Waschmittel bekannter Zusammensetzung (siehe Tabellen IX und X)

5

Tabelle IX

		23	24	25
10	TA 14	4,5	4,5	4,5
	TA 5	10,5	10,5	10,5
	Seife	1,5	1,5	1,5
	CMC	1,0	1,0	1,0
	EDTA	0,2	0,2	0,2
15	WG	2,5	2,5	2,5
	MGS	1,0	1,0	1,0
	PB	20,0	20,0	20,4
	HEDP	1,35	1,35	1,35
	SASIL	35,0	35,0	35,0
20	AMS-HT	-	3,5	3,5
	PK	-	1,8	-
	STA	-	1,8	1,8
	ANLZ 145	-	-	1,8

25

Tabelle X

		23	24	25
30	B	38,8	73,8	84,1
	Bv	57,2	77,0	81,7

Auch bei diesen pulverförmigen Waschmitteln ist die verfärbungsinhibierende Wirkung gegenüber dem Waschmittel des Standes der Technik deutlich erkennbar.

...

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Textilwaschmittel für farbige Textilien mit einem Ge-
halt an synthetischen nichtionischen Tensiden und an
5 wasserlöslichen organischen Polymeren und weiteren
üblichen Waschmittelbestandteilen, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Mittel Acylcyanamidsalze und gegebe-
nenfalls wasserlösliche, synthetische organische Poly-
mere, die Verbindungen aus Monomeren mit mehr als
10 einer Aminogruppe oder deren Umsetzungsprodukte mit
Aldehyden oder Dicarbonsäure darstellen, enthält,
mit der weiteren Maßgabe, daß das Mittel weitgehend
oder vollständig frei von starken Elektrolyten ist.
- 15 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es
als wasserlösliche Polymere Polyethylenimine oder Po-
lyamine enthält.
- 20 3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es
als wasserlösliche Polymere Umsetzungsprodukte von Po-
lyethylenimin oder Polypropylenimin mit Polycarbonsäu-
ren enthält.
- 25 4. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es
als wasserlösliche Polymere Umsetzungsprodukte von Me-
lamin und/oder Harnstoff und/oder Dicyandiamid
und/oder Guanidin mit Formaldehyd enthält.

...

5. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es die wasserlöslichen Polymeren in Kombination miteinander oder mit Polyvinylpyrrolidon enthält.

5

6. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es die wasserlöslichen Polymeren in Mengen von 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 6 Gew.-% enthält.

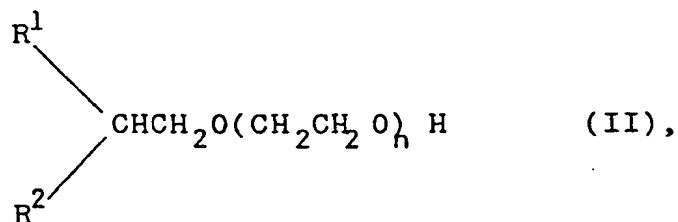
10

7. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es nicht mehr als 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3,5 Gew.-%, starke Elektrolyte enthält.

15

8. Flüssiges Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es als Tensidkomponente
a) 5 bis 18 Gew.-% eines Alkylpolyglykoethers der Formel

20



25

in der R^1 eine geradkettige Alkylgruppe und R^2 zu 20 bis 75 Gew.-% - bezogen auf den den Alkylpolyglykoether zugrunde liegenden Alkohol - eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe und im übrigen Wasserstoff bedeuten, wobei

30

...

- 5 die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in R^1 und R^2 11 bis 15 beträgt, und n einen Wert von 5 bis 9 bedeutet, und wobei n so ausgewählt ist, daß der Ethylenoxidanteil des
- Alkylpolyglykolethers etwa 50 bis 65 Gew.-% beträgt,
- 10 b) 5 bis 18 Gew.-% eines Alkylpolyglykolethers der Formel II, in der R^1 eine geradkettige Alkylgruppe und R^2 entweder Wasserstoff, oder zu 20 bis 75 Gew.-% - bezogen auf den dem Alkylpolyglykolether zugrunde liegenden Alkohol - eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe und im übrigen Wasserstoff bedeuten, wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in R^1 und R^2 6 bis 10 beträgt und
- 15 n einen Wert von 3 bis 8 bedeutet, und wobei n so ausgewählt ist, daß der Ethylenoxidanteil des Alkylpolyglykolethers etwa 55 bis 70 Gew.-% beträgt.
- 20 c) 2,0 bis 7,0 Gew.-% Acylcyanamidsalze der Formel I, in der R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 9 bis 23, vorzugsweise mit 11 bis 17 Kohlenstoffatomen und Me Natrium oder Kalium, vorzugsweise Na bedeuten,
- 25 wobei das Mengenverhältnis von a) : b) 2 : 1 bis 1 : 2 beträgt.

9. Flüssiges Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich 1 bis 10 Gew.-% textilweichmachende, von Ammoniak oder Imidazolin sich ableitende quartäre Ammoniumverbindungen mit 2 Alkyl- oder Alkenylresten mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen enthält.
10. Flüssiges Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es
- 10 a) 7,5 bis 12,5 Gew.-% eines Alkylpolyglykoethers der Formel II, in der R^1 und R^2 zusammen 11 bis 13 Kohlenstoffatome aufweisen und wobei der durchschnittliche Ethylenoxidgehalt des Alkylpolyglykol-ethers 55 bis 65 Gew.-% beträgt,
- 15 b) 7,5 bis 12,5 Gew.-% eines Alkylpolyglykoethers der Formel II, in der R^1 7 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, $R^2 = H$ ist und wobei der durchschnittliche Ethylenoxidgehalt des Alkylpolyglykol-ethers 60 bis 70 Gew.-% beträgt,
- 20 c) 3,0 bis 5,0 Gew.-% Acylcyanamidsalz der Formel I, in der R einen unsubstituierten Alkyl- bzw. Alkenylrest mit 11 bis 17 Kohlenstoffatomen und Me Natrium bedeuten,
- 25 d) 1,0 bis 6,0 Gew.-% wasserlösliche synthetische, in Wasser stark basisch reagierende Polyethylenimine und/oder Polyamine,
- 30 e) 1,0 bis 6,0 Gew.-% wasserlösliche polymere Umsetzungsprodukte von Melamin und/oder Harnstoff und/oder Dicyandiamid und/oder Guanidin mit Formaldehyd,

...

- Rest Wasser und organische Lösungsmittel sowie
 gegebenenfalls weitere übliche, in gerin-
5 gegebenen Mengen anwesende Zusätze, wie zum
 Beispiel Farb- und Duftstoffe, hydrotrope
 Mittel, Komplexmierungsmittel für Schwerme-
 tallspuren sowie Konservierungsmittel,
 Trübungs- und Viskositätsstellmittel
enthält.
- 10
11. Pulverförmige oder körnige Mittel nach den Ansprüchen
1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es 3 bis 70
Gew.-% Buildersubstanzen, vorzugsweise kationenaus-
15 tauschendes kristallines Natriumalumosilikat, insbe-
sondere Zeolith NaA enthält.
12. Mittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß
es 0,1 bis 3 Gew.-% organische Builder-Substanzen ent-
hält.
- 20
13. Mittel nach den Ansprüchen 11 und 12, dadurch gekenn-
zeichnet, daß es als Hilfsmittel Vergrauungsinhibito-
ren, bleichende Verbindungen, Bleichaktivatoren,
25 Schaumregulatoren, Enzyme, Parfümöl, mikrobizide Mit-
tel und optische Aufheller, jeweils allein oder in
Kombination mit wenigstens einem weiteren Hilfsmittel
enthält.
- 30



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(19)

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 158 260
A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85103933.9

(51) Int. Cl.³: **C 11 D 1/83**
C 11 D 1/50, C 11 D 3/32
C 11 D 3/37

(22) Anmeldetag: 01.04.85

(30) Priorität: 09.04.84 DE 3413292

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.10.85 Patentblatt 85/42

(88) Veröffentlichungstag des später
veröffentlichten Recherchenberichts: 25.11.87

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

(72) Erfinder: Weber, Rudolf
Am Nettchesfeld 51
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

(72) Erfinder: Pochandke, Winfried
Hegelstrasse 19
D-4019 Baumberg(DE)

(72) Erfinder: Andree, Hans, Dr.
Landrat-Trimbornstrasse 25
D-5653 Leichlingen(DE)

(72) Erfinder: Anzinger, Hermann, Dr.
Jakob-Kneipp-Strasse 146
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

(54) Textil-Waschmittel für farbige Textilien.

(57) Das Waschmittel enthält synthetische nichtionische Tenside und bestimmte wasserlösliche organische Polymere in Kombination mit Acylcyanamidsalzen. Die synthetischen organischen Polymere stellen Verbindungen aus Monomeren mit mehr als einer Aminogruppe oder deren Umsetzungsprodukte mit Aldehyden oder Dicarbonsäuren dar. Das Mittel ist weitgehend oder vollständig frei von Elektrolyten. Geeignete wasserlösliche Polymere sind Polyethylenimine oder Polyamine oder Polypropylenimine bzw. deren Umsetzungsprodukte mit Polycarbonsäuren. Andere geeignete wasserlösliche Polymere sind die Umsetzungsprodukte von Melamin und/oder Harnstoff und/oder Dicyandiamid und/oder Guanidin mit Formaldehyd. Die Kombination von Acylcyanamidsalzen, nichtionischen Tensiden und den genannten wasserlöslichen Polymeren verleiht den Waschmitteln neben hoher Reinigungswirkung eine ausgezeichnete verfärbungsinhibierende Wirkung beim gleichzeitigen Waschen von farbigen und weißen Textilien.

EP 0 158 260 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

01 582 60
Nummer der Anmeldung

EP 85 10 3933

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)		
P, X	EP-A-0 131 138 (HENKEL) * Insgesamt *	1	C 11 D 1/83 C 11 D 1/50 C 11 D 3/32 C 11 D 3/37		
A	--- EP-A-0 090 310 (HENKEL) * Ansprüche *	1			
A	--- EP-A-0 068 232 (HENKEL) * Ansprüche *	1			

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 11 D		
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 18-09-1987	Prüfer GOLLER P.		
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				

EP-A Form 1503 03 R2